

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2002年1月10日 (10.01.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/02693 A1

(51)国際特許分類?: C08L 53/02, 25/14

(21)国際出願番号: PCT/JP00/04373

(22)国際出願日: 2000年6月30日 (30.06.2000)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 星 進

(HOSHI, Susumu) [JP/JP]; 〒246-0035 神奈川県横浜市瀬谷区下瀬谷3-32-20 Kanagawa (JP). 久保伸明 (KUBO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒216-0031 神奈川県川崎市宮前区神木本町4-18-6-202 Kanagawa (JP).

(74)代理人: 吉岡正志 (YOSHIOKA, Masashi); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): CN, DE, JP, KR, US.

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



A1

(54) Title: STYRENE POLYMER COMPOSITION

(54)発明の名称: スチレン系共重合体組成物

(57) Abstract: A styrene polymer composition which comprises (I) a styrene/n-butyl acrylate copolymer having styrene monomer units and n-butyl acrylate monomer units in a specific proportion and (II) a branched block copolymer which comprises vinylaromatic hydrocarbon monomer units and conjugated diene monomer units in a specific proportion and has a block structure comprising at least one vinylaromatic hydrocarbon polymer block and at least one polymer block selected from the group consisting of at least one conjugated diene polymer block and at least one vinylaromatic hydrocarbon/conjugated diene copolymer block. In the branched copolymer (II), the at least one vinylaromatic hydrocarbon polymer block has at least one molecular-weight peak in each of two different specific ranges, and the vinylaromatic hydrocarbon monomer units have a specific block proportion.

WO 02/02693 A1

(続葉有)



(57) 要約:

ステレン単量体単位とアクリル酸n-ブチル単量体単位とを特定の比で含有するステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共にジエン単量体単位とを特定の比で含有し、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロック及び少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体ブロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックとを含有するブロック構造を有する分岐ブロック共重合体(II)とを包含するステレン系重合体組成物であって、該分岐共重合体(II)の少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックは、2つの異なる特定の範囲に各々少なくとも1つのピーク分子量を有し、該分岐共重合体(II)に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位が特定のブロック率を有する組成物。

明細書

ステレン系重合体組成物

技術分野

本発明は、ステレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）とビニル芳香族炭化水素単量体単位及び共役ジエン単量体単位を含有する分岐プロック共重合体（II）とを包含するステレン系重合体組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、ステレン単量体単位とアクリル酸n-ブチル単量体単位とを特定の比で含有するステレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位とを特定の比で含有し、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックと、少なくとも1つの共役ジエン重合体プロック及び少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体プロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体プロックとを含有するプロック構造を有する分岐プロック共重合体（II）とを包含するステレン系重合体組成物であつて、該分岐共重合体（II）の該少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックは、そのゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて2つの異なる特定の範囲に各々少なくとも1つのピーク分子量を有し、該分岐プロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位が特定のプロック

率を有しており、該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該分岐プロック共重合体(II)との重量比が特定の範囲にあることを特徴とする、スチレン系重合体組成物に関する。

本発明のスチレン系重合体組成物から得られる成形品(シート、フィルムなど)は、引張弾性率、破断伸び、面衝撃強度が大きく、透明性、耐熱性に優れるだけでなく、フィッシュアイ(fish eye、以下しばしば「FE」と略す)も少ない。さらに、本発明のスチレン系重合体組成物に特定の安定剤を添加してなる組成物から得られる成形品(シート、フィルムなど)は、FEがさらに少ない。また、上記のシートから得られる熱収縮性フィルムは、FEが少ないだけでなく、低温収縮性にも優れている。

従来技術

ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共にジエン単量体単位とを含有する、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が比較的高いプロック共重合体は、透明性、耐衝撃性などの特性を有するので、射出成形用途、押し出し成形用途(シート、フィルムなど)などに使われている。とりわけ、上記プロック共重合体とビニル芳香族炭化水素／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とを包含する組成物は、透明性、機械特性及び収縮性に優れているので、シート、フィルムなどとして用いられている。

該組成物、または該組成物から得られるシートやフィルムに
関し、従来からいくつかの提案がなされている。たとえば、日本
国特開昭59-221348号公報には、引張強度、弾性率、
衝撃強度が大きく、光学特性、延伸特性、耐クラック特性など
に優れる組成物として、脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体含有
量が5～80重量%で、ピカット軟化点が90℃以下であるビ
ニル芳香族炭化水素／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合
体と、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロック
及び共役ジエンを主体とする少なくとも1つの重合体ブロック
を有する共重合体とを包含する組成物が開示されている。また、
日本国特開昭61-25819号公報には、低温収縮性、光学
特性、耐クラック特性、寸法安定性などに優れる熱収縮性フィ
ルムとして、ビニル芳香族炭化水素含有量が20～95重量%
で、ピカット軟化点が90℃以下であるビニル芳香族炭化水素
／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体と、少なくとも1
つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン誘導体
を主体とする重合体ブロックを有する共重合体とを包含する組
成物を延伸して得られる低温収縮性フィルムが開示されている。
また、日本国特開平5-104630号公報には、経時安定性
と耐衝撃性に優れた透明性熱収縮性フィルムとして、ピカット
軟化点が105℃以下であるビニル芳香族炭化水素／脂肪族不
飽和カルボン酸系誘導体共重合体と、少なくとも1つのビニル
芳香族炭化水素重合体ブロック及び共役ジエン誘導体を主体と

する少なくとも1つの重合体ブロックを有する共重合体とを包含する組成物のフィルムで、特定方向の熱収縮力が特定の範囲にある熱収縮性硬質フィルムが開示されている。また、日本国特開平6-220278号公報には、透明性、剛性及び低温面衝撃性に優れた組成物として、ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを含有するブロック共重合体であって、特定のブロック構造と特定の分子量分布とを有する共重合体と、ビニル芳香族炭化水素／（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂とを包含する組成物が開示されている。また、日本国特開平7-216187号公報には、透明性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物として、2つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロック及び2つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロックを有するブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素／（メタ）アクリル酸エステル共重合体とを包含する、透明で高強度の樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、上に挙げた従来の、ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを含有するブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とを包含する組成物は、比較的薄いシートやフィルムの製造に用いると、引張弾性率、破断伸び、面衝撃強度が大きく、透明性、耐熱性に優れるだけでなく、FEも少ないシートやフィルムを得ることはできない、という問題を抱えている。しかも、上記の特許文献にはこの問題を解決するための方法は記載されていない。

発明の概要

このような状況の下で、本発明者らは、従来技術に伴う上記の問題を解決するために銳意研究を重ねた。その結果、意外にも、ステレン単量体単位とアクリル酸n-ブチル単量体単位とを特定の比で含有するステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共にジエン単量体単位とを特定の比で含有し、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロック及び少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体ブロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックとを含有するブロック構造を有する分岐ブロック共重合体(I I)とを包含するステレン系重合体組成物であって、該分岐共重合体(I I)の該少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックは、そのゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて2つの異なる範囲に各々少なくとも1つのピーク分子量を有し、該分岐ブロック共重合体(I I)に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位が特定のブロック率を有しており、該ステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該分岐ブロック共重合体(I I)との重量比が特定の範囲にあることを特徴とするステレン系重合体組成物が、引張弾性率、破断伸び、面衝撃強度が大きく、透明性、耐熱性に優れるだけでなく、FEも少ない成形品(シート、フィルムなど)

を提供することのできる組成物であることを見出した。この知見に基づき、本発明は完成された。

したがって、本発明の1つの目的は、引張弾性率、破断伸び、面衝撃強度が大きく、透明性、耐熱性に優れるだけでなく、FEも少ないシートやフィルムなどの成形品を提供することのできるスチレン系重合体組成物を提供することである。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかとなる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明で用いられるスチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180~240℃における溶融粘度の好ましい範囲を説明するためのグラフである。図1において、実線は、上記の好ましい溶融粘度範囲の下限を示す次の式

溶融粘度範囲の下限

$$= 1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

(式中、Tは温度(℃)を示す)

で表される曲線である。破線は、上記の好ましい溶融粘度範囲の上限を示す次の式

溶融粘度範囲の上限

$$= 2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

(式中、Tは温度(℃)を示す)

で表される曲線である。

発明の詳細な説明

本発明によれば、

ステレン単量体単位の含有量が80～89重量%、アクリル酸n-ブチル単量体単位の含有量が20～11重量%であるステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)、及びビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が65～85重量%、共役ジエン単量体単位の含有量が35～15重量%である分岐プロック共重合体(II)

を包含するステレン系重合体組成物であって、

該分岐プロック共重合体(II)は、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックと、少なくとも1つの共役ジエン重合体プロック及び少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体プロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体プロックとを含有するプロック構造を有し、該分岐プロック共重合体(II)の該少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックは、そのゲルパーミエーショングロマトグラムにおいて5,000～30,000の範囲と

50, 000～150, 000の範囲に各々少なくとも1つのピーカー分子量を有し、

該分岐ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、該少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のブロック率が、90重量%より大きく、100重量%以下であり、

該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と該分岐ブロック共重合体（II）との重量比が10／90～90／10である、

ことを特徴とするスチレン系重合体組成物が提供される。

本発明の理解を容易にするために、以下、本発明の基本的特徴及び諸態様を列挙する。

1. スチレン単量体単位の含有量が80～89重量%、アクリル酸n-ブチル単量体単位の含有量が20～11重量%であるスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が65～85重量%、共役ジエン単量体単位の含有量が35～15重量%である分岐ブロック共重合体（II）とを包含するスチレン系重合体組成物であって、

該分岐ブロック共重合体（II）は、少なくとも1つのビニ

ル芳香族炭化水素重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロック及び少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックとを含有するブロック構造を有し、

該分岐ブロック共重合体（I I）の該少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックは、そのゲルパーミエーショングロマトグラムにおいて5,000～30,000の範囲と50,000～150,000の範囲に各々少なくとも1つのピーク分子量を有し、

該分岐ブロック共重合体（I I）に含まれるビニル芳香族炭化水素单量体単位の総重量に対する、該少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックに含まれるビニル芳香族炭化水素单量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素单量体単位のブロック率が、90重量%より大きく、100重量%以下であり、

該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と該分岐ブロック共重合体（I I）との重量比が10／90～90／10であることを特徴とする、スチレン系重合体組成物。

2. 該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）のスチレン单量体単位の含有量が83～89重量%、アクリル酸n-ブチル单量体単位の含有量が17～11重量%であることを特徴とする、前項1に記載のスチレン系重合体組成物。

3. 該分岐ブロック共重合体 (II) の共役ジエン単量体単位が 1, 3-ブタジエン及びイソブレンから成る群から選ばれる少なくとも 1 種の共役ジエンに由来することを特徴とする、前項 1 又は 2 に記載のスチレン系重合体組成物。

4. 該分岐ブロック共重合体 (II) の共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合が部分的に水添されており、その水添率が 1 ~ 50 % であることを特徴とする、前項 1 ~ 3 のいずれかに記載のスチレン系重合体組成物。

5. 該スチレン/アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) の 180 ~ 240 °C における溶融粘度 $P(T)$ が、次の関係式：

$$1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2 \leq P(T) \leq 2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

(ただし、T は溶融粘度の測定温度 (°C) を表し、 $P(T)$ は測定温度 T (°C) における溶融粘度 (ポイズ) を表す。)

を満たすことを特徴とする、前項 1 ~ 4 のいずれかに記載のスチレン系重合体組成物。

6. 該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の30℃における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ Paの範囲であり、該共重合体(I)が、30℃における貯蔵弾性率の50%の貯蔵弾性率を示す温度が75～100℃の範囲であることを特徴とする、前項1～5のいずれかに記載のスチレン系重合体組成物。

7. 安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4-6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートを、該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該分岐プロック共重合体(II)との合計100重量部に対して0.05～3重量部含むことを特徴とする、前項1～6のいずれかに記載のスチレン系重合体組成物。

以下、本発明について詳しく述べる。

本発明において、重合体を構成する各単量体単位の命名は、該単量体単位が由来する単量体の命名に従っている。それ故、「ビニル芳香族炭化水素単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族炭化水素を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。又、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエン単量体を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、

共役ジエン単量体に対応するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

本発明のスチレン系重合体組成物は、スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と分岐プロック共重合体(II)とを包含するスチレン系重合体組成物(以下、しばしば「スチレン系重合体組成物」と略す)である。

本発明で用いられるスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)は、スチレン単量体単位、アクリル酸n-ブチル単量体単位をそれぞれ80～89重量%、20～11重量%含有する共重合体である。スチレン単量体単位の含有量は、好ましくは83～89重量%である。スチレン単量体単位の含有量が80重量%未満または89重量%より大きい場合には、スチレン系重合体組成物から得られる成形品の透明性が悪化するため、好ましくない。

本発明で用いられるスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180～240℃における溶融粘度P(T)は、次の関係式：

$$1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

$$\leq P(T) \leq$$

$$2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

(ただし、Tは溶融粘度の測定温度(℃)を表し、P(T)は測定温度T(℃)における溶融粘度(ポイズ)を表す。)

を満足することが好ましい。

図1は、本発明で用いられるスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180～240℃における溶融粘度の好ましい範囲を説明するためのグラフである。図1において、実線は、上記の好ましい溶融粘度範囲の下限を示す次の式

溶融粘度範囲の下限

$$= 1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

(式中、Tは温度(℃)を示す)

で表される曲線である。破線は、上記の好ましい溶融粘度範囲の上限を示す次の式

溶融粘度範囲の上限

$$= 2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

(式中、Tは温度(℃)を示す)

で表される曲線である。

溶融粘度P(T)が上記関係式で表わされる上限値より大きい場合には、スチレン系重合体組成物から得られるシートに比較的小さなFEが発生する傾向がある。また、溶融粘度P(T)が上記関係式で表わされる下限値より小さい場合には、スチレン

系重合体組成物から得られるシートに比較的大きな F E が発生する傾向がある。

なお、ステレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）の 18.0 ~ 24.0 °C における溶融粘度は、キャビログラフ（日本国東洋精機（株）社製）で測定した、シェアレート（S R）が 6.1 sec^{-1} における値である。この測定は、キャビラリー長さ（L）が 10.0 mm、キャビラリー径（D）が 1.00 mm、バレル径（B）が 9.50 mm であるという条件で、18.0 ~ 24.0 °C の温度範囲で行われる。

ステレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）の貯蔵弾性率については、30 °C における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ の範囲にあり、30 °C における貯蔵弾性率の 50 % となる温度が 75 ~ 100 °C の範囲にあることが好ましい。ステレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）の 30 °C における貯蔵弾性率は、 $1.7 \times 10^9 \sim 2.3 \times 10^9 \text{ Pa}$ の範囲であることがさらに好ましい。貯蔵弾性率が 30 °C における貯蔵弾性率の 50 % となる温度は、77 ~ 95 °C の範囲にあることがさらに好ましい。

ステレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）の 30 °C における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 未満である場合は、ステレン系重合体組成物から得られる成形品の剛性の向上が十分でない傾向がある。一方、 $2.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ より大きい場合は、成形品の破断伸びの向上が十分でない傾向がある。また、貯蔵

弹性率が30℃における貯蔵弹性率の50%となる温度が75℃未満である場合は、成形品の耐熱性の向上が十分でない傾向がある。一方、貯蔵弹性率が30℃における貯蔵弹性率の50%となる温度が100℃を超える場合は、スチレン系重合体組成物から得られる熱収縮性フィルムは、低温収縮性の向上が十分でない傾向がある。

本発明に使用するスチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体(I)の貯蔵弹性率は、DMA 983(米国DUPONT社製)で、周波数を共鳴周波数とし、昇温速度を2℃/minとして測定した値である。

本発明に使用するスチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180~240℃の溶融粘度、30℃における貯蔵弹性率、及び貯蔵弹性率30℃における貯蔵弹性率の50%となる温度は、該共重合体を下記の重合方法によって製造する際の、スチレン及びアクリル酸n-ブチルの添加量、分子量調整剤の添加量、重合器中での滞留時間、重合温度などを調整することにより、制御することができる。

本発明で用いられるスチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体(I)は、スチレン系樹脂の公知の製造方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などを用いて製造することができる。

また、スチレン系重合体組成物の成形加工性を高めるという観点からは、スチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体(I)

のメルトフローレート（以下、MFRと記す）〔JISK-6870に準拠し、G条件（温度：200℃、荷重：5Kg）で測定〕は0.1～20g／10minであることが好ましく、1～10g／10minであることがさらに好ましい。

本発明に使用する分岐ブロック共重合体（II）はビニル芳香族炭化水素単量体単位、共役ジエン単量体単位をそれぞれ65～85重量%、35～15重量%の含有量で含有する共重合体（II）である。ビニル芳香族炭化水素単量体単位、共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは、それぞれ70～80重量%、30～20重量%である。

分岐ブロック共重合体（II）について、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が65重量%未満、共役ジエン単量体単位含有量が35重量%を超える場合は、ステレン系重合体組成物から得られる成形品中のFEが多くなるので好ましくない。一方、ビニル芳香族炭化水素含有量が85重量%を超える、共役ジエン含有量が15重量%未満である場合は、成形品の破断伸びが低下するため好ましくない。

本発明に使用する分岐ブロック共重合体（II）は、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロック及び少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックとを含有するブロック構造を有する。

本発明において、「分岐プロック共重合体」とは、複数の重合体鎖が3～8官能のカップリング剤の残基で結合された構造を有するプロック共重合体を意味する。

分岐プロック共重合体(II)を構成する重合体鎖は、次の(1)～(3)の型の重合体鎖：

(1)少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックと少なくとも1つの共役ジエン重合体プロックとからなる重合体鎖；

(2)少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体プロック、少なくとも1つの共役ジエン重合体プロック、及び少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体プロックからなる重合体鎖；

(3)少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックと少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体プロックとからなる重合体鎖

から選ばれる。

上記(1)、(2)、(3)の型に属する重合体鎖の例として、それぞれ、次の式で表されるプロック構造を有する重合体鎖を挙げることができる：

(1) $(S - B)_n - S$ 、 $B - (S - B)_n$ 、

(2) $(S - B - B/S)_n$ 、 $S - (B - B/S)_n$ 、

$(S - B)_n - B / S, (S - B / S)_n - B,$

$S - (B / S - B)_n$

(3) $(S - B / S)_n - (S - B / S)_n - S,$
 $B / S - (S - B / S)_n$

(Sはビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを表し、Bは共役ジエン重合体ブロックを表し、B/Sはビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体ブロックを表し、nは1~5の自然数を表す。)

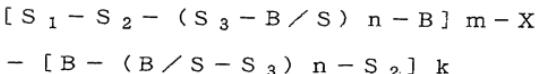
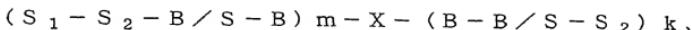
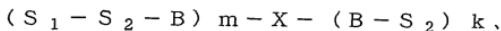
上記(1)~(3)の型の重合体鎖は、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤として製造することができる。

該分岐ブロック共重合体(II)は、(1)~(3)の型の重合体鎖の任意の組合せ(同じ型に属する重合体鎖の組合せであってもよいし、異なる型に属する重合体鎖の組合せであってもよい)を、3~8官能のカップリング剤を用いて結合させることによって得ることができる。

3~8官能のカップリング剤の例として、四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、テトラグリシジル-1、3-ビスマミノメチルシクロヘキサン、ポリハロゲン化炭化水素、カル

ポン酸エステル、ポリビニル化合物などを挙げることができる。

該分岐プロック共重合体(I I)のプロック構造の例として、次の式：



(Sはビニル芳香族炭化水素重合体プロックを表し、Sの添番号はビニル芳香族炭化水素プロック(S)のプロック同定番号を表し、Bは共役ジエン重合体プロックを表し、B/Sはビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体プロックを表し、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、テトラグリシル-1、3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物などの3~8官能のカップリング剤の残基を表し、nは1~5の自然数を表し、m、kはm+kが3~8であるような自然数を表す)

で表されるプロック構造を挙げることができる。

分岐プロック共重合体(I I)を製造する際の重合温度及び

多官能カップリング剤添加後のカップリング反応温度は、一般には-10～150℃、好ましくは40～120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は10時間以内、好ましくは0.5～5時間である。多官能カップリング剤添加後のカップリング反応時間は1～60分である。また、重合系は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気に置換するのが望ましい。重合圧力については、上記の重合温度範囲で単量体及び溶媒を液層に維持するに充分な圧力の範囲である限り、特に制限はない。また、重合系内には触媒やリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないよう留意する必要がある。

本発明に使用する分岐プロック共重合体（II）は、ポリモーダルの分子量分布を有することが好ましい。ポリモーダル分岐プロック共重合体とは、特公昭48-4106号公報（米国特許第3639517号に対応）に記載されているような、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下しばしば「GPC」と略す）で得られた分子量分布曲線において複数のモード又はピークを示す分岐プロック共重合体である。

本発明に使用する分岐プロック共重合体（II）のビニル芳香族炭化水素重合体プロックは、そのゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて5,000～30,000の範囲と50,000～150,000の範囲に各々少なくとも1つのピーク分子量を有するものであり、好ましくは10,000～25,

000の範囲と60,000~130,000の範囲に各々少なくとも1つのピーク分子量を有するものである。

分岐ブロック共重合体（II）のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックがピーク分子量について上記の要件を満足しない場合は、スチレン系重合体組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下したり、透明性が悪化したりするため、好ましくない。

ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのピーク分子量は、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを製造する際の触媒量、ビニル芳香族炭化水素の添加量を変えることにより調整することができる。

分岐ブロック共重合体（II）の少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのピーク分子量の測定は、次のような方法によって行うことができる。まず、分岐ブロック共重合体（II）を、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロバーオキサイドによって酸化分解し、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を得る [I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) 参照]。次に、得られたビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分をGPCにかけてGPC曲線を得る。続いて、単分散ポリスチレンをGPCにかけてそのピークカウント数と分子量から作成した検量線を用い、定法〔例えば、「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」、(1

976年、丸善株式会社発行)を参照]に従ってピーク分子量を求めることができる。

本発明において、分岐プロック共重合体(I I)を製造する際に用いる炭化水素溶媒の例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などを挙げることができる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

分岐プロック共重合体(I I)に用いられるビニル芳香族炭化水素単量体単位の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどに由来する単量体単位を挙げることができる。これらの中で、スチレンに由来する単量体単位が特に好ましい。これらは単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

分岐プロック共重合体(I I)に用いられる共役ジエン単量体単位の例として、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなど

に由来する単量体単位を挙げることができる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。共役ジエン単量体単位は、1, 3-ブタジエン及びイソブレンからなる群から選ばれる少なくとも1種の共役ジエンに由来する単量体単位であることが好ましい。

成形品のFE抑制効果を高めるという観点からは、分岐プロック共重合体（II）における共役ジエン単量体単位の少なくとも一部がイソブレンに由来する単量体単位であることが好ましい。また、その場合、分岐プロック共重合体（II）の共役ジエン重合体プロックは、イソブレン単独重合体プロックだけからなっていてもよいし、イソブレン単独重合体プロックと1, 3-ブタジエン単独重合体プロックとからなっていてもよいし、イソブレン／1, 3-ブタジエン共重合体プロックだけからなっていてもよい。

FE抑制効果を高めるという観点からは、また、分岐プロック共重合体（II）の共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合が部分的に水添されており、その水添率（水素添加率）は1～50%であることが好ましく、3～40%であることがさらに好ましく、5～30%であることがさらに好ましい。

本発明において、分岐プロック共重合体（II）の共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合の水添率（水素添加率）とは、分岐プロック共重合体（II）に含まれる共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合のうち、水添されて飽和炭化水素結合に転

換されているものの割合である。

水添率は赤外分光光度計、核磁気共鳴装置などによって測定することができる。

水添反応に使用される触媒としては、不均一系触媒と均一系触媒とがある。

不均一系触媒の例としては、Ni、Pt、Pd、Ruなどの金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持させた担持型触媒を挙げることができる。

均一系触媒の例としては、Ni、Co、Fe、Crなどの有機塩又はアセチルアセトン塩と有機Alなどの還元剤とを用い、いわゆるチーグラー型触媒；Ru、Rhなどの有機金属化合物などのいわゆる有機錯体触媒；はチタノセン化合物に還元剤として有機Li、有機Al、有機Mgなどを用いる触媒を挙げることができる。

本発明に用いられる分岐ブロック共重合体（III）の共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合を部分的に水添するための具体的な方法としては、日本国特公昭42-8704号公報（A U 6 4 5 3 1 7 3、CA 8 1 5 5 7 5、及びDE 1 2 2 2 2 6 0に対応）、日本国特公昭43-6636号公報（米国特許第3 3 3 3 0 2 4号に対応）に記載された方法、好ましくは日本国特公昭63-4841号公報（米国特許第4 5 0 1 8 5 7号に対応）、日本国特公昭63-5401号公報（米国特許第4 5 0 1 8 5 7号に対応）に記載された方法を用いて、不活性溶

媒中で水素添加触媒の存在下で水素添加を行うという方法を挙げることができる。

上記したように、本発明で用いられる分岐ブロック共重合体（II）は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位及び共役ジエン単量体単位を含有し、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロック及び少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックとを含有するブロック構造を有する。

該分岐ブロック共重合体（II）のビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、該少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のブロック率は、90重量%より大きく、100重量%以下である。ビニル芳香族炭化水素単量体単位のブロック率は、好ましくは92～100重量%である。

ビニル芳香族炭化水素単量体単位のブロック率が90重量%以下である場合は、成形品の耐熱性が低下するため好ましくない。

ビニル芳香族炭化水素単量体単位のブロック率は、具体的には、上記の、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのピーク分子量の測定に用いた成分（分岐ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック）の量を測定し、次の式：

ビニル芳香族炭化水素単量体単位のブロック率（重量%）

= (分岐ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量 / 分岐ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の総重量) × 100

から求めた値である。

ビニル芳香族炭化水素単量体単位のブロック率は、分岐ブロック共重合体（II）のビニル芳香族炭化水素 / 共役ジエン共重合体ブロックを製造するときの、ビニル芳香族炭化水素単量体及び共役ジエン単量体の添加量、重合反応性比などを変えることによって調整することができる。具体的には、ビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体との混合物を連続的に重合系に供給しながら重合する方法、極性化合物或はランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体とを共重合する方法などを、単独または組み合わせて用いることによって、上記のブロック率を調整することができる。

極性化合物やランダム化剤の例としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスル

ホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシドなどを挙げることができる。

本発明に使用する分岐ブロック共重合体（II）は、通常、10,000～500,000の数平均分子量を有する。分岐ブロック共重合体（II）の数平均分子量は、標準ポリスチレンを基準にしてGPCによって求めることができる。

成形加工性を高めるという観点からは、本発明に使用する分岐ブロック共重合体（II）のMFRは0.1～50g/10minの範囲であることが好ましく、1～20g/10minの範囲であることがさらに好ましい。

本発明のスチレン重合体組成物において、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と分岐ブロック共重合体（II）との重量比は10/90～90/10であり、好ましくは20/80～80/20である。

スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体（I）の量が、該共重合体（I）と分岐ブロック共重合体（II）との合計量の90重量%を超える場合は、スチレン重合体組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下するので好ましくない。また、10重量%未満である場合は、成形品の剛性が低下するので好ましくない。

本発明の組成物には安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4-6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレートを、該スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と分岐ブロック共重合体（II）との合計量の0.1～1.0重量%含有する。

リル酸 n-ブチル (I) と該分岐ブロック共重合体 (II) との合計 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部、更に好ましくは 0.1 ~ 2 重量部添加することによって、一層の FE 抑制効果を得ることができる。安定剤の添加量が 0.05 重量部未満では、安定剤による FE 抑制効果はない。また、3 重量部を超えて添加しても、0.05 ~ 3 重量部添加した場合以上の FE 抑制効果はない。

本発明のステレン系重合体組成物にはフェノール系安定剤の少なくとも 1 種を該共重合体 (I) と該共重合体 (II) との合計 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部添加することができる。また、有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも 1 種を該共重合体 (I) と該共重合体 (II) との合計 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部添加することができる。

フェノール系安定剤の例としては、n-オクタデシル 3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾール、テトラキス[(メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,4-ビス-(n-オ

クチルチオ) - 6 - (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) - 1, 3, 5-トリアジンなどを挙げることができる。

有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の例としては、トリス-(ノニルフェニル) フォスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、2-[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェフィン-6-イル]オキシ]-N, N-ビス[2-[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェフィン-6-イル]オキシ]-エチル]-エタシアミン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイトなどを挙げることができる。

本発明のスチレン系重合体組成物は、従来のどんな配合方法によっても製造することができる。たとえば、オープルロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機などの一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶剤に溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法などによって製造することができる。

本発明のスチレン系重合体組成物には、望まれるならば、添加剤を配合することができる。添加剤として用いられる重合体としては、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以下であ

るビニル芳香族炭化水素／共役ジエンブロック共重合体エラストマー、ゴム変性スチレン系重合体、非ゴム変性スチレン系重合体、ポリエチレンテレフタレートなどを挙げることができる。

添加剤としてはさらに、プラスチックの配合に一般的に用いられる添加剤を用いることができる。そのような添加剤の例としては、ガラス繊維、ガラスピーズ、シリカ、炭酸カルシウム、タルクなどの無機補強剤、有機繊維、クマロンインデン樹脂などの有機補強剤、有機バーオキサイド、無機バーオキサイドなどの架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄などの顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、その他の增量剤、及びこれらの混合物を挙げることができる。

本発明の組成物は、そのままで又は着色して通常の熱可塑性樹脂と同様の加工手段によって成形し、広範な用途に使用できる。例えば、射出成形、吹込成形方法などによって成形し、OA機器部品、日用品、食品、雑貨、弱電部品などの容器に使用することができる。特に、ラミネート用フィルムなどの薄いフィルムや熱収縮性フィルムとして好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例及び比較例に使用した共重合体の物性は次のような方法によって測定した。

(1) 溶融粘度

溶融粘度（ボイズ）は、キャピログラフ（東洋精機（株）社製）で測定した、シェア（S R）が 61 sec^{-1} における値である。この測定は、キャピラリー長さ（L）が 10.0 mm、キャピラリー径（D）が 1.00 mm、バレル径（B）が 9.50 mm であるという条件で、180～240°C の範囲で 10°C 毎に行つた。

(2) 貯蔵弾性率

共重合体の貯蔵弾性率は、DMA 983 (DUPONT 社製) を用い、周波数は共鳴周波数、昇温速度は 2°C/min で、厚さ約 3 mm、幅約 12 mm の圧縮成形品をスパンが約 15 mm であるアームに取り付け、振幅 0.2 mm で測定した。

(3) MFR

JISK-6870 に基づき、G 条件（温度 200°C、荷重 5 Kg）で測定した。

(4) 水添率

核磁気共鳴装置（NMR）[BRUCKER 社（ドイツ国）

製 D P X - 4 0 0] を用いて測定した。

実施例及び比較例で得られたシートまたは熱収縮性フィルムの物性は次の方法によって測定あるいは評価した。

(1) 引張弾性率（剛性の目安）及び破断伸び
引張速度 5 m m / m i n でシート押出方向およびその直角方向について測定した。試験片は幅を 1 2 . 7 m m 、標線間を 5 0 m m とした。

(2) 面衝撃強度（耐衝撃性の目安）

重錐形状を半径 1 / 2 インチとした以外は A S T M D - 1 7 0 9 に準拠して 2 3 °C で測定し、 5 0 % 破壊値を求めた。

(3) 疋り値 (h a z e)

シート表面に流動パラフィンを塗布し、 A S T M D 1 0 0 3 に準拠して測定した。

(4) ピカット軟化点（耐熱性の目安）

0 . 6 m m のシートを約 7 ~ 8 枚重ねて厚さ 3 m m に圧縮成形したものを試験片とし、 A S T M D - 1 5 2 5 に準じて測定（荷重： 1 K g 、昇温速度： 2 °C / m i n ）した。

(5) 80℃収縮率（低温収縮性の目安）

厚さ0.25mmのシートをテンター延伸機で押出方向の直角方向に5倍に一軸延伸して得た厚さ約60μmの延伸フィルムを、80℃の温水中に5分間浸漬し、次の式：

$$80\text{ }^\circ\text{C} \text{ 収縮率 } (\%) = \{ (L - L_1) / L \} \times 100$$

（ただし、Lは収縮前の長さを表し、L₁は収縮後の長さを表す。）

によって算出した。

(6) フィッシュアイ (F.E) (小さな球状の塊)

スクリューの径が40mmであるシート押出機（押出温度235℃）で厚さ0.3mmのシートを6時間連続成形し、運転開始5分後と6時間後とにおける、シート面積300cm²当たりの0.5mm以上のF.Eの個数の差を数え、次のように評価した：

- ：差が50個未満、
- △：差が50～100個、
- ×：差が100個を超える。

実施例や比較例において用いたスチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体A-1～A-3は次のように製造した。

攪拌器付き 10 L オートクレーブに、スチレンとアクリル酸 n-ブチルとを表 1 に示す比率で合計 5 kg 添加し、同時にエチルベンゼン 0.3 kg と、MFR を調整するための 1, 1 ピス (t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンの所定量とを仕込み、110 ~ 150 °C で 2 ~ 10 時間重合した後、ベント押出機で未反応のスチレン、アクリル酸 n-ブチル、及びエチルベンゼンを取り除き、スチレン/アクリル酸 n-ブチル共重合体を得た。

スチレン/アクリル酸 n-ブチル共重合体 A-1 ~ A-4 の物性を表 1 に示す。

実施例や比較例において用いる分岐プロック共重合体 B-1 は次のように製造した。

ジャケット付き 30 L 密閉反応器にスチレン 40 重量部を 20 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液を仕込み、それに n-ブチルリチウム 0.033 重量部とテトラヒドロフラン 0.05 重量部を添加し、反応器内を窒素ガスで置換し、圧力を 3 ~ 5 kg/cm²G に維持しながら 75 °C で 25 分間重合した。その後、スチレン 10 重量部を 20 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液と n-ブチルリチウム 0.055 重量部とを同時に一度に添加して 75 °C で 10 分間重合し、その後、スチレン 20 重量部を 20 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液と n-ブチルリチウム 0.088 重量部とを同時に一度に添加して

75℃で15分間重合し、次に1,3-ブタジエン10重量部を20重量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して75℃で10分間重合し、次に1,3-ブタジエン10重量部とステレン5重量部を20重量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を15分かけて連続的に添加しながら75℃で重合し、次に1,3-ブタジエン5重量部を20重量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して75℃で5分間重合した。その後、Vikoflex 7170を0.46重量部添加して75℃で10分間カップリング反応を行った。その後、反応器中に水をn-ブチルリチウムに対して2.0倍モル添加して数分(1~5分)間攪拌した後、安定剤を添加し、溶媒を除去することによって、安定剤を含む分岐ブロック共重合体B-1を回収した。

分岐ブロック共重合体B-2~B-7は分岐ブロック共重合体B-1と同様の方法で製造した。

分岐ブロック共重合体B-1~B-7のMFRは5~13の範囲であった。

実施例1~5及び比較例1~6

表3に示された配合組成を有するステレン系重合体組成物を、スクリューの径が40mmであるシート押出機(押出温度200℃)で押し出し、厚さ0.25mmのシートを成形した。得られたシートの引張弾性率、破断伸び、及び疊り価を上記の方法

で測定した。また、シートを延伸して熱収縮フィルムを得、上記の方法で 80 °C 収縮率を測定した。

また、同様に厚さ 0.6 mm のシートを成形し、得られたシートの面衝撃強度及びビカット軟化温度を上記の方法で測定した。

また、上記混合物をスクリューの径が 40 mm であるシート押出機（押出温度 235 °C）を用いて厚さ 0.3 mm のシートを 6 時間連続成形し、上記の方法で F E を評価した。

比較例 7

30 °C における貯蔵弾性率が 2.3×10^9 Pa、貯蔵弾性率が 30 °C における貯蔵弾性率の 50 % となる温度が 104 °C、ステレン含有量が 96 重量 % であるステレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体を、ステレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 A-1 を製造するのと同様の方法で製造した。

このステレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体と分岐プロック共重合体 B-1 とを配合し、ステレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体の含有率が 50 重量 %、分岐プロック共重合体 B-1 の含有率が 50 重量 % であるステレン系重合体組成物を得た。

得られたステレン系重合体組成物を実施例 1 と同様の方法で成形した。得られたシートを延伸して得た熱収縮性フィルムの 80 °C 収縮率は、13 % という極めて低い値であった。

実施例 6

日本国特公昭 63-5401号公報に記載されている Ti 系水素添加触媒を用いて分岐プロック共重合体 B-1 のブタジエン単量体単位の脂肪族二重結合の一部を水添し、水添され分岐プロック共重合体 C-1 を得た。その水添率は 1~2 重量% であった。

表 4 に示す配合組成を有するスチレン系重合体組成物を実施例 1 と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 7

日本国特公昭 63-5401号公報に記載されている Ti 系水素添加触媒を用いて分岐プロック共重合体 B-3 のブタジエン単量体単位の脂肪族二重結合の一部を水添し、水添され分岐プロック共重合体 C-3 を得た。その水添率は 4~2 重量% であった。

表 4 に示す配合組成を有するスチレン系重合体組成物を実施例 1 と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 8

分岐プロック共重合体 B-1 を構成する “B” 、 “B₁” 、 “B₂” の部分がブタジエン単量体単位とイソプレン単量体単位とを 20/5 の比で含有する以外は分岐プロック共重合体 B

－1と同じである分岐プロック共重合体D－1を、ブタジエンの代わりにブタジエンとイソブレンとの混合物を用いる以外は分岐プロック共重合体B－1を製造するのと同様の方法で製造した。

表4に示す配合組成を有するスチレン系重合体組成物を、実施例1と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。結果を表4に示す。

実施例9

分岐プロック共重合体B－2を構成する“B”の部分がブタジエン単量体単位とイソブレン単量体単位とを26/5の比で含有する以外は分岐プロック共重合体B－2と同じである分岐プロック共重合体D－2を、ブタジエンの代わりにブタジエンとイソブレンとの混合物を用いる以外は分岐プロック共重合体B－2を製造するのと同様の方法で製造した。

表4に示す配合組成を有するスチレン系重合体組成物を実施例1と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。結果を表4に示す。

表1

	A-1	A-2	A-3	A-4	
スチレン含量(重量%)	8.8	8.3	7.8	9.0	
30℃貯蔵弾性率(P)	1.85×10^9	1.80×10^9	1.70×10^9	1.88×10^9	
貯蔵弾性率が30℃の時 弾性率の50%となる 温度(℃)	8.2	7.6	7.0	8.6	
MFR (g/10min)	3.5	4.0	4.8	2.8	
溶 融 粘 度 示 イ ズ	180℃ 190℃ 200℃ 210℃ 220℃ 230℃ 240℃	28,000 24,500 20,200 17,700 15,500 14,700 14,200	18,500 15,600 12,800 11,100 10,100 9,300 9,000	16,800 13,800 12,000 10,200 8,400 7,500 7,120	32,000 27,500 22,500 19,500 17,200 16,500 16,100

表2

	スチレン含量 (重量%)	スチレンの ブロック率 (重量%)	スチレン重合体ブロ ックのピーカ分子量	分散ブロック共重合体の構造 * 1
B-1	75	97	①8,000 ②16,000 ③100,000	$S_1 - S_1 - S_3 - B_1 - B/S - B_2$ $S_2 - S_2 - B_1 - B/S - B_2$ $S_3 - B_1 - B/S - B_2, X$
B-2	69	99	①15,000 ②90,000	$S_1 - S_2 - B/S - B$ $S_2 - S_2 - B/S - B, X$
B-3	81	91	①26,000 ②70,000	$S_1 - S_2 - B/S$ $S_2 - B/S, X$
B-4	74	98	①8,000 ②130,000	$S_1 - S_2 - B/S - B_2$ $S_2 - S_2 - B/S - B_2, X$
B-5	89	95	①3,000 ②180,000	$S_1 - S_2 - B_1 - B/S - B_2$ $S_2 - S_2 - B_1 - B/S - B_2, X$
B-6	60	83	①30,000 ②60,000	$S_1 - S_2 - B_1 - B/S - B_2$ $S_2 - S_2 - B_1 - B/S - B_2, X$
B-7	76	97	①30,000	$S - B_1 - B/S - B_2, Y$

* 1 : B はブタジエン重合体ブロックを表し、B/S は 1, 3-ブタジエン／スチレン共重合体ブロックを表し、
S はスチレン重合体ブロックを表し、X はエゴキシ化大豆油の残基を表し、Y は四塩化ケイ素の残基を表す。

3
冊

(注) 安定剤 a : 2-[1-(2-ヒドロキシ-1-ヘンデンチルフェニル)-4-6-ジ-4-ベンズルフェニルアクリレート
b : n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

安定剤c：トリス-（ジルフェニル）フォスマイト
安定剤d：チオジン/アクチル基團体と分子プロテクタ基團体との会計重量に占める重量%

表4

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
配 合	ステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体の種類と量 (重量%) * 1	A-2 40	A-1 25	A-2 45	A-2 60
	分岐ブロック共重合体の種類と量 (重量%) * 1	C-1 60	C-3 75	D-1 55	D-2 40
	安定剤 a (重量部) * 2	0.2	0.1	0.1	0.1
組 成	安定剤 b (重量部) * 2	0.2	0.1	0.1	0.2
	安定剤 c (重量部) * 2	0.1	—	0.1	0.2
	引張弾性率 (kgf/cm ²) 押出方向 直角方向	14, 50 0 11, 30 0	17, 00 0 14, 60 0	14, 40 0 11, 10 0	13, 10 0 10, 60 0
シートや熱収縮性 フィルムの 物 性	破断伸び (%) 押出方向 直角方向	80 110	35 45	85 105	50 65
	面衝撃強度 (kg·cm)	78	50	80	110
	Haze (%)	0.7	0.8	0.4	0.9
	80°C収縮率 (%)	46	40	50	57
	VSP (°C)	83	91	82	78
FE		○	○	○	○

(注) 安定剤 a : 2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル) エチル]-4-6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート

安定剤 b : n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート

安定剤 c : トリス-(ノニルフェニル) フオスファイト

* 1 : スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体と分岐ブロック共重合体との合計重量に占める重量%

* 2 : 安定剤量は、スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体と分岐ブロック共重合体との合計100重量部に対する添加量。

産業上の利用可能性

本発明のスチレン系重合体組成物から得られるシート、フィルムは、引張弾性率、破断伸び、面衝撃強度が大きく、耐熱性、透明性に優れるだけでなく、FEも少ない。また、本発明のスチレン系重合体組成物から得られる熱収縮性フィルムは、FEが少ない上に、低温収縮性に優れている。そのため、本発明のスチレン系重合体組成物は、ラッピングフィルム、発泡容器などにラミネートするフィルム、熱収縮性フィルムなどの種々の用途に好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. スチレン単量体単位の含有量が 80 ~ 89 重量%、アクリル酸 n-ブチル単量体単位の含有量が 20 ~ 11 重量% である
スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が 65 ~ 85 重量%、共役ジエン単量体単位の含有量が 35 ~ 15 重量% である分岐プロック共重合体 (II) とを包含するスチレン系重合体組成物であつて、

該分岐プロック共重合体 (II) は、少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックと、少なくとも 1 つの共役ジエン重合体プロック及び少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体プロックからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの重合体プロックとを含有するプロック構造を有し、

該分岐プロック共重合体 (II) の該少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックは、そのゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて 5,000 ~ 30,000 の範囲と 50,000 ~ 150,000 の範囲に各々少なくとも 1 つのピーク分子量を有し、

該分岐プロック共重合体 (II) に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、該少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素重合体プロックに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量% で定義される、ビニル芳香族炭化水素

単量体単位のブロック率が、90重量%より大きく、100重量%以下であり、

該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該分岐ブロック共重合体(II)との重量比が10/90~90/10であることを特徴とする、スチレン系重合体組成物。

2. 該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)のスチレン単量体単位の含有量が83~89重量%、アクリル酸n-ブチル単量体単位の含有量が17~11重量%であることを特徴とする、請求項1に記載のスチレン系重合体組成物。

3. 該分岐ブロック共重合体(II)の共役ジエン単量体単位が1,3-ブタジエン及びイソブレンからなる群から選ばれる少なくとも1種の共役ジエンに由来することを特徴とする、請求項1又は2に記載のスチレン系重合体組成物。

4. 該分岐ブロック共重合体(II)の共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合が部分的に水添されており、その水添率が1~50%であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載のスチレン系重合体組成物。

5. 該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180~240°Cにおける溶融粘度P(T)が、次の関係式：

$$1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

$$\leq P(T) \leq$$

$$2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

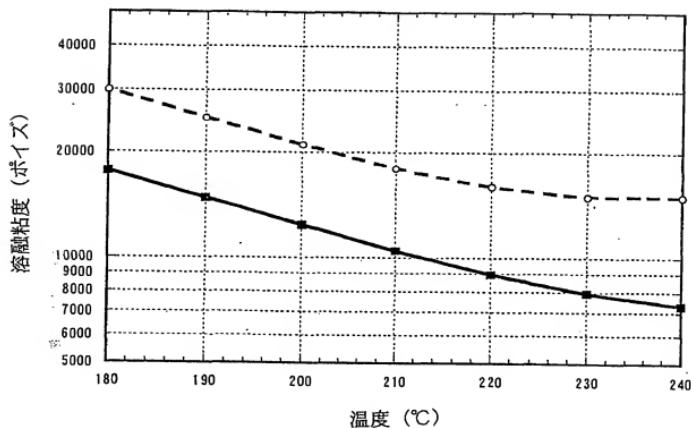
(ただし、Tは溶融粘度の測定温度(℃)を表し、P(T)は測定温度T(℃)における溶融粘度(ポイズ)を表す。)

を満足することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のスチレン系重合体組成物。

6. 該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の30℃における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ Paの範囲であり、該共重合体(I)が、30℃における貯蔵弾性率の50%の貯蔵弾性率を示す温度が75～100℃の範囲であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のスチレン系重合体組成物。

7. 安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4-6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートを、該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該分岐ブロック共重合体(II)との合計100重量部に対して0.05～3重量部含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載のスチレン系重合体組成物。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L 53/02, C08L 25/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L 53/02, C08L 25/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 Derwent WPIL C08L 53/02, C08L 25/14 in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-041281 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims; Par. Nos. 0001, 0009 to 0010	1-3,5-6
Y	Claims; Par. Nos. 0001, 0009 to 0010	1-3,5-6
A	Claims; Par. Nos. 0001, 0009 to 0010 (Family: none)	4,7
X	JP 07-216187 A (Denki Kagaku Kogyo K. K.), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims; Par. Nos. 0001, 0020, 0030 to 0031, 0034	1-3,5-6
Y	Claims; Par. Nos. 0001, 0020, 0030 to 0031, 0034	1-3,5-6
A	Claims; Par. Nos. 0001, 0020, 0030 to 0031, 0034 (Family: none)	4,7
X	JP 09-151285 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 June, 1997 (10.06.97), Claims; Par. No. 0001	1-3,5-6
Y	Claims; Par. No. 0001	1-3,5-6
A	Claims; Par. No. 0001 (Family: none)	4,7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
28 August, 2000 (28.08.00)

Date of mailing of the international search report
05 September, 2000 (05.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3639517 A (Phillips Petroleum Company), 01 February, 1972 (01.02.72),	1-3,5-6
A	Claims; page 1, Column 1, lines 16 to 21; page 1, Column 2, lines 3 to 12	4,7
	Claims; page 1, Column 1, lines 16 to 21; page 1, Column 2, lines 3 to 12 & JP, 48-004106, B Claims; page 1, Column 1, 9 th line from the bottom to 7 th line from the bottom; page 1, Column 2, 7 th line from the bottom to page 2, Column 3, line 2 & BE, 742376, A & ZA, 6908194, A & FR, 2030731, A & NL, 6917908, A & DE, 1959922, A & GB, 1268527, A & CA, 911095, A	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L 53/02, C08L 25/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L 53/02, C08L 25/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPIL アブストラクト中の C08L 53/02, C08L 25/14

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 08-041281, A (新日鐵化学株式会社) 13. 2月. 1996 (13. 02. 96)	1-3, 5-6
Y	特許請求の範囲、段落0001、段落0009-0010	1-3, 5-6
A	特許請求の範囲、段落0001、段落0009-0010 ファミリーなし	4, 7
	JP, 07-216187, A (電気化学工業株式会社) 15. 8月. 1995 (15. 08. 95)	
X	特許請求の範囲、段落0001、段落0020、段落0030—	1-3, 5-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主権に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 08. 00

国際調査報告の発送日

05.09.00

国際調査機関の名称及び先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4.J 9167



電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C. (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	0031、段落0034 特許請求の範囲、段落0001、段落0020、段落0030— 0031、段落0034	1-3, 5-6
A	特許請求の範囲、段落0001、段落0020、段落0030— 0031、段落0034 ファミリーなし	4, 7
	JP, 09-151285, A (旭化成工業株式会社) 10. 6月. 1997 (10. 06. 97)	
X	特許請求の範囲、段落0001	1-3, 5-6
Y	特許請求の範囲、段落0001	1-3, 5-6
A	特許請求の範囲、段落0001 ファミリーなし	4, 7
	US, 3639517, A (Phillips Petroleum Company) 1. 2月. 1972 (01. 02. 72)	
Y	特許請求の範囲、第1頁第1欄第16行—第21行、第1頁第2欄 第3行—第12行	1-3, 5-6
A	特許請求の範囲、第1頁第1欄第16行—第21行、第1頁第2欄 第3行—第12行 & JP, 48-004106, B、特許請求の範囲、第1頁 第1欄下から第9行一下から第7行、第1頁第2欄下から第7行— 第2頁第3欄第2行 & BE, 742376, A & ZA, 6908194, A & FR, 2030731, A & NL, 6917908, A & DE, 1959922, A & GB, 1268527, A & CA, 911095, A	4, 7